

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-031270  
(43)Date of publication of application : 31.01.2003

(51)Int.CI.

H01M 14/00  
H01L 31/04

(21)Application number : 2001-212586

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.2001

(72)Inventor : TSUKAHARA JIRO

## (54) ELECTROLYTE COMPOSITION, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOCELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrolyte composition having high ionic conductivity and excellent charge transport capability, to provide a dye-sensitized photoelectric conversion element excellent in durability and conversion efficiency, and a photoelectric cell.

**SOLUTION:** This electrolyte composition is of a type containing a 1-methyl-3- alkylimidazolium iodide of total carbon number of 7 or less and iodine, and is characterized in that 70 mol% or more of cations in the electrolyte composition are ions of a 1-methyl-3- alkylimidazolium of total carbon number of 7 or less, and 30 mol% or more of anions in the electrolyte composition are iodide ions.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.01.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE LEFT BLANK**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-31270

(P2003-31270A)

(43)公開日 平成15年1月31日 (2003.1.31)

(51)Int.Cl.\*

H 01 M 14/00  
H 01 L 31/04

識別記号

F I

H 01 M 14/00  
H 01 L 31/04

マーク\*(参考)

P 5 F 0 5 1  
Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願2001-212586(P2001-212586)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日 平成13年7月12日 (2001.7.12)

(72)発明者 塚原 次郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

F ターム(参考) 5F051 AA14 FA03 FA06 GA03  
5H032 AA06 AS16 CC17 EE16 HH02

(54)【発明の名称】 電解液組成物、光電変換素子及び光電池

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、イオン伝導度が高く電荷輸送能に優れた電解液組成物、及び耐久性と変換効率に優れた色素増感光電変換素子並びに光電池を提供する。

【解決手段】 本発明の電解液組成物は、総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムヨージド及びヨウ素を含有する電解液組成物であって、電解液組成物中のカチオンの70モル%以上が総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムイオンであり、かつ電解液組成物中のアニオンの30モル%以上がヨウ化物イオンであることを特徴とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムヨージド及びヨウ素を含有する電解液組成物であって、前記電解液組成物中のカチオンの70モル%以上が総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムイオンであり、かつ前記電解液組成物中のアニオンの30モル%以上がヨウ化物イオンであることを特徴とする電解液組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の電解液組成物において、前記電解液組成物中のカチオンの30モル%以上が1-メチル-3-n-プロピルイミダゾリウムイオンであることを特徴とする電解液組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の電解液組成物において、前記電解液組成物中のカチオンの10~70モル%が1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオンであることを特徴とする電解液組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載の電解液組成物において、前記電解液組成物中のカチオンの10~70モル%が1,3-ジメチルイミダゾリウムイオンであることを特徴とする電解液組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載の電解液組成物において、前記電解液組成物はテトラフルオロボレートイオン、チオシアナートイオン及びトリフルオロ酢酸イオンからなる群から選ばれたアニオンを含有することを特徴とする電解液組成物。

【請求項6】 請求項1~5のいずれかに記載の電解液組成物において、前記電解液組成物はビリジン又はビリジン誘導体を含有することを特徴とする電解液組成物。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載の電解液組成物において、前記電解液組成物はリチウムイオンを含有することを特徴とする電解液組成物。

【請求項8】 色素が吸着した半導体微粒子層、導電性支持体及び電荷輸送層を有する光電変換素子であって、前記電荷輸送層が請求項1~7のいずれかに記載の電解液組成物からなることを特徴とする光電変換素子。

【請求項9】 請求項8に記載の光電変換素子を用いることを特徴とする光電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電荷輸送能に優れた電解液組成物、及びそれを用いる変換効率に優れた光電変換素子並びに光電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 光電変換素子は各種の光センサー、複写機、光発電装置に用いられている。光電変換素子には金属を用いたもの、半導体を用いたもの、有機顔料や色素を用いたもの、これらを組み合わせたもの等の様々な方式が実用化されている。米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、WO98/50393号、特開平7-249790号及び特表平10-5

2

04521号には、色素によって増感した半導体微粒子を用いた光電変換素子（以下、「色素増感光電変換素子」と称する）、並びにこれを作成するための材料及び製造技術が開示されている。半導体微粒子としては酸化チタン等の安価な半導体を高純度に精製することなく用いることができるため、このような色素増感光電変換素子は低コストで製造できるという利点を有する。しかしながら、これらの色素増感光電変換素子においては電解質として有機溶媒や水を含む電解液が用いられるため、有機溶媒や水の揮発により素子が劣化するという問題がある。ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサエティー 第143巻 第10号 3099頁~3108頁（1996年）は、実質的に揮発性のない溶融塩電解質を用いることにより上記の問題を解決する方法を開示している。しかしながら、上記溶融塩電解質はイオン伝導度が低いため、これを用いた光電変換素子は変換効率が低く改善が望まれている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、イオン伝導度が高く電荷輸送能に優れた電解液組成物、及び耐久性と変換効率に優れた色素増感光電変換素子並びに光電池を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記目的に鑑み銳意研究の結果、本発明者は、総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムヨージド及びヨウ素を含有する電解液組成物が電荷輸送能に優れていること、及びかかる電解液組成物を含有する電荷輸送層を有する光電変換素子並びに光電池が優れた光電変換効率を示すことを発見し、本発明に想到した。

【0005】 即ち、本発明の電解液組成物は総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムヨージド及びヨウ素を含有する電解液組成物であって、電解液組成物中のカチオンの70モル%以上が総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムイオンであり、かつ電解液組成物中のアニオンの30モル%以上がヨウ化物イオンであることを特徴とする。

【0006】 電解液組成物中のカチオン全体の30モル%以上が1-メチル-3-n-プロピルイミダゾリウムイオンであるのが好ましく、10~70モル%が1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオンであるのが好ましく、10~70モル%が1,3-ジメチルイミダゾリウムイオンであるのが好ましい。

【0007】 電解液組成物は、テトラフルオロボレートイオン、チオシアナートイオン及びトリフルオロ酢酸イオンからなる群から選ばれたアニオンを含有するのが好ましい。またビリジン又はビリジン誘導体を含有するのが好ましく、リチウムイオンを含有するのが好ましい。

【0008】 本発明の光電変換素子は、色素が吸着した半導体微粒子層、導電性支持体及び電荷輸送層を有する

光電変換素子であって、電荷輸送層が上記電解液組成物からなることを特徴とする。

【0009】本発明の光電池は、上記光電変換素子を用いることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】 [1] 電解液組成物

本発明の電解液組成物は、総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムヨージド及びヨウ素を少なくとも含み、該電解液組成物中のカチオンの70モル%以上が総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムイオンであり、かつ該電解液組成物中のアニオンの30モル%以上がヨウ化物イオンであるイオン性液体である。電解液組成物はイミダゾリウムヨージド以外のヨウ化物塩、希釈用溶融塩、ゲル化剤、又は各種の添加剤を適宜含んでもよい。好ましい添加剤の例としては無機塩、ビリジン類等が挙げられる。ただし本発明の電解液組成物の主用途である色素増感光電変換素子の耐久性を悪化させる揮発性成分（例えば沸点150°C以下の有機溶媒、沸点150°C以下の添加剤等）は含まない。

【0011】電解液組成物の最も重要な性質は光電変換素子に適用したときの電荷輸送能であり、電荷輸送能に関しては以下の4点が重要である。

- (a) 電解液組成物中に占めるイオン性化合物の比率
- (b) 電解液組成物中の全アニオンに占めるヨウ化物イオンの比率
- (c) 電解液組成物中に占めるヨウ素の比率
- (d) 電解液組成物中の全カチオンに占める1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムイオンの比率

即ち、本発明の電解液組成物は主としてイオン性の化合物からなり、非イオン性のゲル化剤又は非イオン性の添加剤を含む場合、その総量は電解液組成物に対し好ましくは40質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。本発明において電解液組成物中の全アニオンに占めるヨウ化物イオンの比率は30モル%以上であり、好ましくは40モル%以上である。電解液組成物中のヨウ素の含有量は電解液組成物質全体に対して好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは0.5~5質量%である。なお、ヨウ素は電解液組成物中でヨウ化物イオンと反応してポリヨージドイオンに変化する。本発明において電解液組成物中の全カチオンに占める総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムイオンの比率は70モル%以上である。電解液組成物中の全アニオンに占めるヨウ化物イオンの比率が30モル%未満又は全カチオンに占める1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムイオンの比率が70モル%未満では電解液組成物のイオン伝導度が低く、これを用いて光電変換素子を作製した場合に変換効率が十分でない。

【0012】本発明の電解液組成物は室温で均一な液体である。この液体の粘度は低いほど好ましく、室温における粘度は好ましくは1000cp以下、より好ましくは500c

p以下、特に好ましくは300cp以下である。また電解液組成物はゲル化剤を添加してもよい。この場合電解液組成物は全体として流動性のないゲルとなるが、その場合でもゲル化剤を除いた構成成分の混合物は均一な液体である。

【0013】(1) イミダゾリウムヨージド

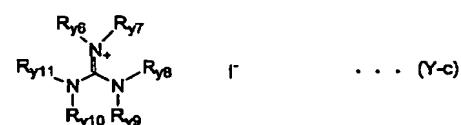
本発明に用いるイミダゾリウムヨージドは、総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムヨージドであり、好ましくは1-メチル-3-n-プロピルイミダゾリウムヨージド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムヨージド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムヨージド又は1,3-ジメチルイミダゾリウムヨージドである。このうち1-メチル-3-n-プロピルイミダゾリウムヨージドは液体であり、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムヨージド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムヨージド及び1,3-ジメチルイミダゾリウムヨージドは固体である。液体のヨウ化物塩は単独で用いることができる。一方固体のヨウ化物塩は1-メチル-3-n-プロピルイミダゾリウムヨージド、液体のヨウ化物塩、希釈用溶融塩、又は各種の添加剤に溶解して用いる。一般には固体のヨウ化物塩よりも液体のヨウ化物塩の方が溶解度等の使用上の制約がなく好ましい。従って本発明に用いるイミダゾリウムヨージドは、1-メチル-3-n-プロピルイミダゾリウムヨージドが最も好ましい。

【0014】(2) イミダゾリウムヨージド以外のヨウ化物塩

イミダゾリウムヨージド以外のヨウ化物塩は、室温において液状であることが望ましい。好ましく用いることのできるヨウ化物塩としては、下記一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)のいずれかにより表されるものが挙げられる。

【0015】

【化1】



50 【0016】一般式(Y-a)中のQ<sub>y1</sub>は窒素原子と共に5

又は6員環の芳香族カチオンを形成する原子団を表す。Q<sub>1</sub>は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。Q<sub>1</sub>が形成する5員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキシアジアゾール環、トリアゾール環、インドール環又はピロール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。Q<sub>1</sub>が形成する6員環は、ビリジン環、ビリミジン環、ビリダジン環、ビラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ビリジン環であるのがより好ましい。

【0017】一般式(Y-b)中、A<sub>v1</sub>は窒素原子又はリン原子を表す。

【0018】一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中のR<sub>v1</sub>～R<sub>v11</sub>はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基、或いは置換又は無置換のアルケニル基を表し、好ましくは炭素原子数2～6のアルキル基である。

【0019】また、一般式(Y-b)中のR<sub>v1</sub>～R<sub>v5</sub>のうち2つ以上が互いに連結してA<sub>v1</sub>を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式(Y-c)中のR<sub>v6</sub>～R<sub>v11</sub>のうち2つ以上が互いに連結して環を形成してもよい。

【0020】一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中のQ<sub>v1</sub>及びR<sub>v1</sub>～R<sub>v11</sub>は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキカルボニル基、アミド基、ジアルキルカルバモイル基、アルキル基、アルケニル基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシリルオキシ基等が挙げられる。

【0021】一般式(Y-a)、(Y-b)又は(Y-c)により表される化合物は1種のみでも2種以上使用してもよい。しかしながら基本的には本発明に用いるイミダゾリウムヨージドの効果を低減してしまうため、できるだけ使用しないことが望ましい。イミダゾリウムヨージド以外のヨウ化物塩の総使用量は本発明に用いるイミダゾリウムヨージドに対して50モル%以下が好ましく、20モル%以下がより好ましい。

【0022】(3)希釈用溶融塩

固体状のヨウ化物塩を溶解したり電解質の粘度を下げたりする目的で希釈用溶融塩を添加するのが好ましい。溶融塩とは常温で液体の塩であり、本発明に使用できる好ましい溶融塩の例としては、上記好ましいヨウ化物塩として例示したもののヨウ化物イオンを他のアニオンで置き換えた塩が挙げられる。ヨウ化物イオンを置き換えるアニオンの好ましい例としては、SCN<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>S<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、Ph<sub>2</sub>B<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>等が挙げられる。中でもSCN<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>及びBF<sub>4</sub><sup>-</sup>は低粘度かつ分子量が小さいので特に好ましい。カチオンとしては1-メチル-3-ア

ルキルイミダゾリウムイオンが好ましく、総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムイオンがより好ましく、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン及び1,3-ジメチルイミダゾリウムイオンが特に好ましい。すなわち、希釈用溶融塩は1-メチル-3-エチルイミダゾリウム又は1,3-ジメチルイミダゾリウムのチオシアナート、トリフルオロアセテート、又はテトラフルオロボレートが最も好ましい。

【0023】本発明においてヨウ化物塩以外の溶融塩の10添加量は、電解液組成物全体に対して好ましくは1～70質量%、より好ましくは5～60質量%、特に好ましくは10～60質量%である。また、電解液組成物中において1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオンや1,3-ジメチルイミダゾリウムイオンの占める割合が多いと電解液のイオン伝導度が高まるので好ましい。ただし、電解液組成物中にはヨウ化物イオンが存在し、これら2種のイミダゾリウムイオンのヨウ化物塩は固体であるので結晶析出に注意が必要である。このような理由により電解液組成物の全カチオン中に占める1-メチル-3-n-プロピルイミダゾリウムイオンの比率が少なくとも30モル%以上であるのが好ましく、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン又は1,3-ジメチルイミダゾリウムイオンの割合は10～70モル%であるのが好ましい。

【0024】(4)溶媒  
上記溶融塩電解質は常温で溶融状態であるものが好ましく、溶媒を用いない方が好ましい。以下の溶媒を添加しても構わないが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのが特に好ましい。また、塩のうち50質量%以上30がヨウ化物塩であることが好ましい。

【0025】電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上させたり、若しくは誘電率が高く有効キャリア濃度を向上させたりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジン等の複素環化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、グルタロジニトリル、オキシジプロピオニトリル等のニトリル化合物、ジメチルスルホキシド、スルフォラン等の非プロトン極性物質等が挙げられ、これらを混合して用いることもできる。

## 【0026】(5)ゲル化剤

本発明の電解液組成物はゲル化剤を添加してゲル化させてもよい。ゲル化の手法としては、ポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類の添加とこれに引き続く重合、ポリマーの添加とこれに引き続く架橋等が挙げられる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、

"Polymer Electrolyte Revi ews-1 及び2" (J.R.MacCallumとC.A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合は工業科学雑誌 (J. Chem Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.) , 46,779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111,5542(1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35,1949(1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができますが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。特開2000-58140号に記載されているゲル化方法も本発明にも適用できる。

【0027】また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化する場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマー及び架橋剤を併用することが望ましい。この場合、架橋可能な反応性基は好ましくはアミノ基又は含窒素複素環基（ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ビペリジン環、ビペラジン環等を含む基）であり、架橋剤は好

10

ましくは窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬（ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネート化合物、 $\alpha, \beta$ -不飽和スルホニル基含有化合物、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル基含有化合物、 $\alpha, \beta$ -不饱和ニトリル基含有化合物等）である。特開2000-17076号及び特開2000-86724号に記載されている架橋技術も適用できる。ゲル化剤の添加量は通常0.1~20質量%が好ましく、1~10質量%がより好ましい。

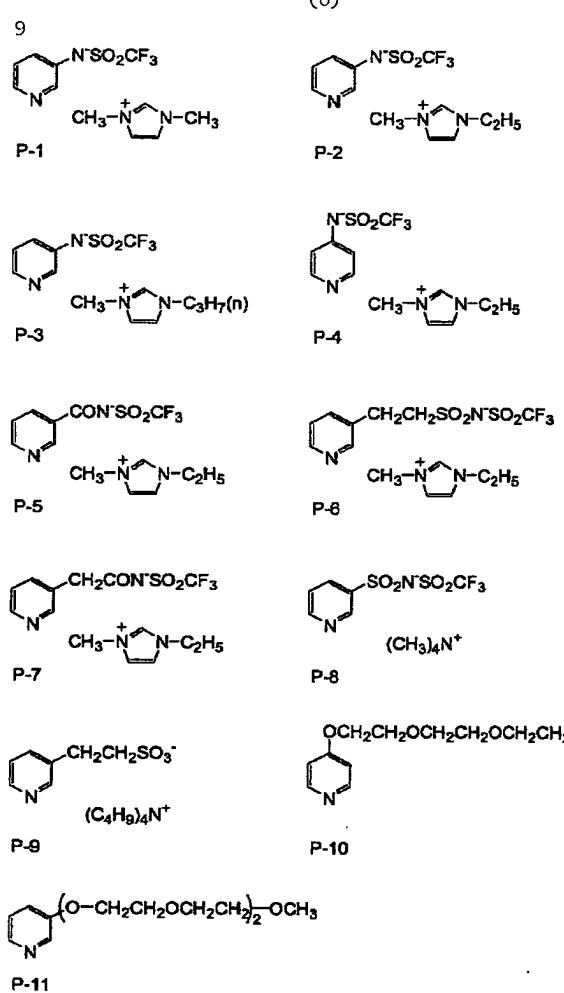
20

## 【0028】(6)添加剤

光電変換素子の短絡電流を向上させる目的で無機塩を添加してもよい。好ましい無機塩としてはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩 (LiI, NaI, KI, MgI<sub>2</sub>, CaI<sub>2</sub>, SrI<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>COOLi, CF<sub>3</sub>COONa, LiSCN, LiBF<sub>4</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, NaSCN, KSCN, RbBF<sub>4</sub>, CsPF<sub>6</sub>等) 等が挙げられる。これらの中ではリチウム塩が特に好ましい。これらの塩の添加量は、0.02~2質量%程度が好ましく、0.1~1質量%がより好ましい。光電変換素子の開放電圧を向上させる目的でビリジン類を添加してもよい。常温で液体で、かつ沸点が150°C以上の置換ビリジンが好ましく、イオン性の置換基を有するビリジンが特に好ましい。ビリジン類の添加量は電解液組成物に対して1~40質量%が好ましく、5~30質量%が特に好ましい。以下に好ましいビリジン類の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0029】

【化2】



本発明の光電変換素子は、色素が吸着した半導体微粒子層と、電荷輸送層と、導電性支持体とを少なくとも有する。以下、色素が吸着した半導体微粒子層を感光層とする。

【0031】本発明の光電変換素子は、好ましくは図1に示すように、導電層10、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30、対極導電層40の順に積層してなり、感光層20を色素22によって増感した半導体微粒子21と半導体微粒子21の間の空隙に浸透した液体状又はゲル状の電荷輸送材料23とから構成する。感光層20中の電荷輸送材料23は通常、電荷輸送層30に用いる材料と同じものである。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10及び/又は対極導電層40の下地として基板50を設けてよい。以下本発明では、導電層10及び任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40及び任意で設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。

## 【0032】(A)導電性支持体

導電性支持体は、(1)導電層の単層、又は(2)導電層及び基板の2層からなる。強度や密封性が十分に保たれる

ような導電層を使用すれば、基板は必ずしも必要でない。

【0033】(1)の場合は、導電層として金属のように十分な強度が得られ、かつ導電性を有する材料を用いることができる。(2)の場合、感光層側に導電剤を含む導電層を有する基板を使用することができる。好ましい導電剤としては金属(白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等)、炭素、及び導電性金属酸化物(インジウムースズ複合酸化物、酸化スズにフッ素を40ドープしたもの等)が挙げられる。導電層の厚さは0.02~10μm程度が好ましい。

【0034】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲は100Ω/□以下であり、さらに好ましくは40Ω/□以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常0.1Ω/□程度である。

【0035】導電性支持体側から光を照射する場合には、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは、光の透過率が10%以上あることを意味し、50%以上であるのが好ましく、70%以上50がより好ましい。

【0036】透明導電性支持体としては、ガラス又はプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布又は蒸着等により形成したもののが好ましい。なかでもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが好ましい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子又は太陽電池を得るには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのが好ましい。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリステレン(SPS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルファン(PSF)、ポリエスチルスルファン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、プロム化フェノキシ等が使用可能である。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラス又はプラスチックの支持体1m<sup>2</sup>当たり0.01~100gとするのが好ましい。

【0037】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウム及び銀が好ましい。金属リードは、透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドープした酸化スズ、又はITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置するのも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は好ましくは10%以内、より好ましくは1~5%とする。

#### 【0038】(B)感光層

感光層において、半導体は感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い、電子と正孔を生ずる。色素増感した半導体では、光吸収及びこれによる電子及び正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子(又は正孔)を受け取り、伝達する役割を担う。本発明で用いる半導体は、光励起下で伝導体電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。

#### 【0039】(1)半導体

半導体としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V族系化合物半導体、金属のカルコゲナイト(酸化物、硫化物、セレン化物、それらの複合物等)、ペロブスカイト構造を有する化合物(チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等)等を使用することができる。

【0040】好ましい金属のカルコゲナイトとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タンクステン、ジルコニウム、

ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ又はタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン又はビスマスの硫化物、カドミウム又は鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウム-ヒ素又は銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。さらには、M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>又はM<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(M<sub>x</sub>及びM<sub>y</sub>はそれぞれ金属元素、O<sub>z</sub>は酸素、x、y、zは価数が中性になる組み合わせの数)の様な複合物も好ましく用いることができる。

【0041】本発明に用いる半導体の好ましい具体例は、Si、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、ZnS、PbS、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CdSe、CdTe、SrTiO<sub>3</sub>、GaP、InP、GaAs、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>等であり、より好ましくはTiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、PbS、CdSe、SrTiO<sub>3</sub>、InP、GaAs、CuInS<sub>2</sub>又はCuInSe<sub>2</sub>であり、特に好ましくはTiO<sub>2</sub>又はNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、最も好ましくはTiO<sub>2</sub>である。TiO<sub>2</sub>の中でもアナターゼ型結晶を70%以上含むTiO<sub>2</sub>が好ましく、100%アナターゼ型結晶のTiO<sub>2</sub>が特に好ましい。また、これらの半導体中の電子伝導性を上げる目的で金属をドープすることも有効である。ドープする金属としては2又は3価の金属が好ましい。半導体から電荷輸送層へ逆電流が流れるのを防止する目的で、半導体に1価の金属をドープする事も有効である。

【0042】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶でもよいが、製造コスト、原材料確保、エネルギー消費時間等の観点からは多結晶が好ましく、半導体微粒子層は多孔質膜であるのが特に好ましい。また、一部アモルファス部分を含んでいてもよい。

【0043】半導体微粒子の粒径は一般にnm~μmのオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は5~200nmであるのが好ましく、8~100nmがより好ましい。また分散液中の半導体微粒子(二次粒子)の平均粒径は0.01~30μmが好ましい。粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは25nm以下であるのが好ましく、より好ましくは10nm以下である。

40 入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば100nm~300nm程度の半導体粒子を混合することも好ましい。

【0044】種類の異なる2種以上の半導体微粒子を混合して用いてもよい。2種以上の半導体微粒子を混合して使用する場合、一方はTiO<sub>2</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>又はSrTiO<sub>3</sub>であることが好ましい。また他方はSnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はWO<sub>3</sub>であることが好ましい。さらに好ましい組み合わせとしては、ZnOとSnO<sub>2</sub>、ZnOとWO<sub>3</sub>、ZnOとNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とWO<sub>3</sub>等の組み合わせを挙げることができる。2種以上の半導体微粒子を混合して用いる場合、それぞれの粒径が異なっていても

よい。特に上記 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $Nb_2O_5$ 又は $SrTiO_3$ の粒径が大きく、 $SnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 又は $WO_3$ が小さい組み合わせが好ましい。好ましくは大きい粒径の粒子が100nm以上、小さい粒径の粒子を15nm以下とする。

【0045】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」（1995年）等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゲルーゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、まりりあ、第35巻、第9号、1012～1018頁（1996年）等に記載のゲルーゾル法が好ましい。またDegussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましく使用できる。

【0046】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾルーゲル法、ゲルーゾル法、塩化物の酸水素塩中の高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1997年）に記載の硫酸法及び塩素法を用いることもできる。さらにゾルーゲル法として、Barbeらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157～3171頁（1997年）に記載の方法や、Burnsideらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419～2425頁に記載の方法も好ましい。

【0047】(2)半導体微粒子層

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、半導体微粒子の分散液又はコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾルーゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的有利である。湿式の製膜方法としては、塗布法、印刷法、電解析出法及び電着法が代表的である。また、金属を酸化する方法、金属溶液から配位子交換等で液相にて析出させる方法(LPD法)、スパッタ等で蒸着する方法、CVD法、或いは加温した基板上に熱分解する金属酸化物プレカーサーを吹き付けて金属酸化物を形成するSPD法を利用することもできる。

【0048】半導体微粒子の分散液を作製する方法としては、前述のゾルーゲル法の他に、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。

【0049】分散媒としては、水又は各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、シトロネロール、ターピネオール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が使用できる。分散の際、必要に応じて例えばポリエチレンリコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのようなポリマー、界面活性剤、酸、キレート剤等を分散助剤として用いてもよい。ポリエチレンリコールの分子量を変えることで、分散液の粘度が

調節可能となり、さらに剥がれにくい半導体層を形成したり、半導体層の空隙率をコントロールできるので、ポリエチレンリコールを添加することは好ましい。

【0050】塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして、特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピンドル法やスプレー法も好ましい。湿式印刷方法としては、凸版、オフセット及びグラビアの三大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて好ましい製膜方法を選択してよい。

【0051】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（或いは異なるバインダー、添加剤）を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。

【0052】一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど、単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1～100μmである。光電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは1～30μmが好ましく、2～25μmがより好ましい。半導体微粒子の支持体1m<sup>2</sup>当たり塗布量は0.5～100gが好ましく、3～50gがより好ましい。

【0053】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱温度の範囲は40°C以上700°C以下であり、より好ましくは100°C以上600°C以下である。また加熱時間は10分～10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くため好ましくない。またコストの観点からもできる限り低温（例えば50°C～350°C）であるのが好ましい。低温化は5nm以下の小さい半導体微粒子や鉛酸、金属酸化物プレカーサーの存在下での加熱処理等により可能となり、また、紫外線、赤外線、マイクロ波等の照射や電界、超音波を印加することにより行うことができる。同時に不要な有機物等を除去する目的で、上記の照射や印加のほか加熱、減圧、酸素プラズマ処理、純水洗浄、溶剤洗浄、ガス洗浄等を適宜組み合わせて併用することが好ましい。

【0054】加熱処理後、半導体微粒子の表面積を増大させたり、半導体微粒子近傍の純度を高め、色素から半

導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理や三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。また、半導体微粒子から電荷輸送層へ逆電流が流れのを防止する目的で、粒子表面に色素以外の電子電導性の低い有機物を吸着させることも有効である。吸着させる有機物としては疎水性基を持つ物が好ましい。

【0055】半導体微粒子層は、多くの色素を吸着することができるよう大きな表面積を有することが好ましい。半導体微粒子の層を支持体上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0056】(3)色素

感光層に用いる増感色素は、可視域や近赤外域に吸収を有し、半導体を増感しうる化合物なら任意に用いることができるが、金属錯体色素、メチン色素、ポルフィリン系色素又はフタロシアニン系色素が好ましい。また、光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を併用又は混合して使用することができる。この場合、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、併用又は混合する色素とその割合を選ぶことができる。

【0057】こうした色素は半導体微粒子の表面に対して吸着能力の有る適当な結合基(interlocking group)を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、-COOH基、-OH基、-SO<sub>3</sub>H基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基及び-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基のような酸性基、並びにオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及び $\alpha$ -ケトエノレ

ートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられる。中でも-COOH基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基及び-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していくよく、また分子内塩を形成していくよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。以下、感光層に用いる好ましい増感色素を具体的に説明する。

【0058】(a)金属錯体色素

10 色素が金属錯体色素である場合、金属フタロシアニン色素、金属ポルフィリン色素又はルテニウム錯体色素が好ましく、ルテニウム錯体色素が特に好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、世界特許98/50393号、特開2000-26487号等に記載の錯体色素が挙げられる。

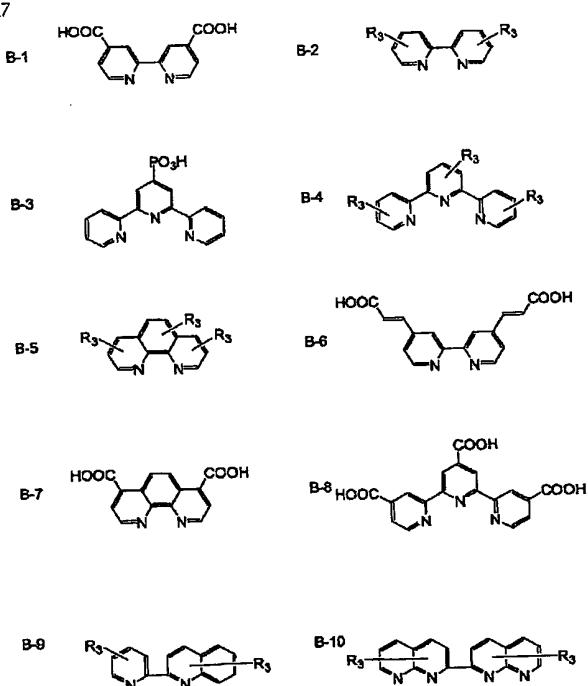
【0059】本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式(I)：

20  $(A_1)_p Ru(B-a)(B-b)(B-c) \dots \dots (I)$

により表されるのが好ましい。一般式(I)中、A<sub>1</sub>は1又は2座の配位子を表し、好ましくはCl、SCN、H<sub>2</sub>O、Br、I、CN、NCO、SeCN、 $\beta$ -ジケトン誘導体、シウウ酸誘導体及びジチオカルバミン酸誘導体からなる群から選ばれた配位子である。pは0～3の整数である。B-a、B-b及びB-cはそれぞれ独立に下記式B-1～B-10のいずれかにより表される有機配位子を表す。

【0060】

【化3】



【0061】式B-1～B-10中、R<sub>3</sub>は水素原子又は置換基を表し、該置換基の例としては、ハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換又は無置換のアルキル基、炭素原子数6～12の置換又は無置換のアラルキル基、前述の酸性基（これらの酸性基は塩を形成していてもよい）及びキレート化基が挙げられる。ここで、アルキル基及びアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアス<sup>30</sup> (A<sub>1</sub>)<sub>p</sub>Ru(B-a)(B-b)(B-c)

\* リール基及びアラルキル基のアリール部分は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。B-a、B-b及びB-cは同一でも異なっていてもよく、いずれか1つ又は2つでもよい。

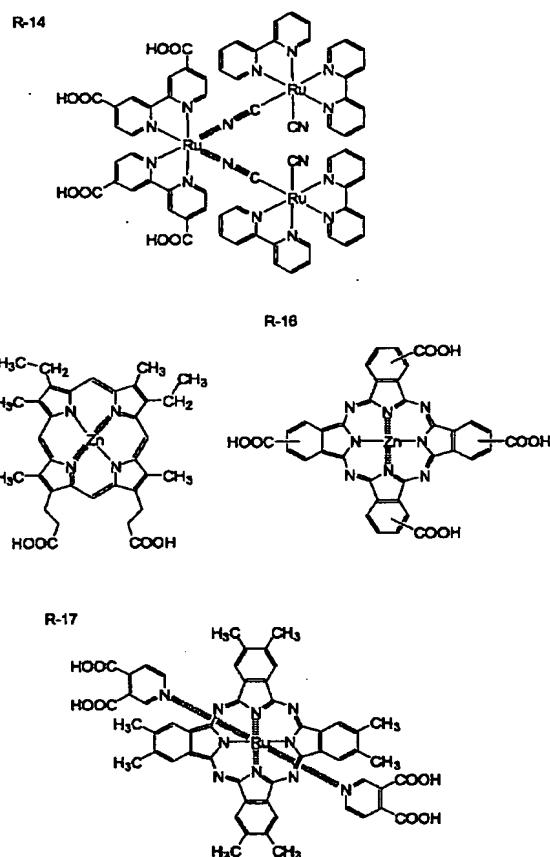
【0062】好ましい金属錯体色素の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0063】

【化4】

... (II)

A <sub>1</sub>	p	B-a	B-b	B-c	R <sub>3</sub>
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—
R-9	I	2	B-1	B-5	—
R-10	SCN	3	B-8	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—
R-12	SCN	1	B-2	B-8	—
R-13	—	0	B-1	B-1	—

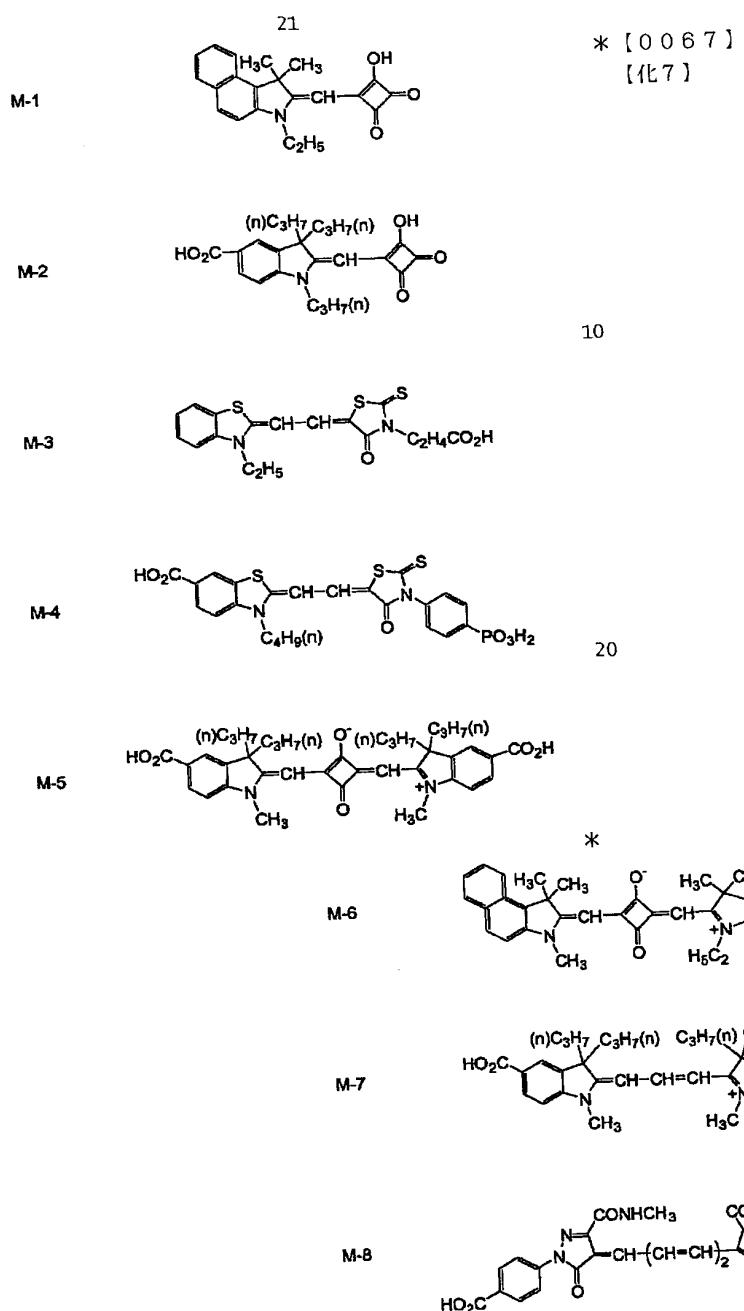


## 【0065】(b) メチン色素

本発明に使用する好ましいメチン色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素等のポリメチン色素である。好ましいポリメチン色素の例としては、特開平11-35836号、特開平11-67285号、特開平11-86916号、特開平11-97725号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号、特開平11-238905号、特開2000-26487号、欧州特許892411号、同911841号及び同991092号に記載の色素が挙げられる。好ましいメチン色素の具体例を以下に示す。

## 【0066】

## 【化6】



【0068】(4)半導体微粒子への色素の吸着  
 半導体微粒子への色素を吸着は、色素の溶液中によく乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアーナイフ法等が使用可能である。浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、ス

ライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピニ法、スプレー法等がある。また、インクジェット法等によって色素を画像状に塗布し、この画像そのものを光電変換素子とすることもできる。

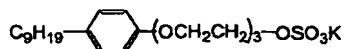
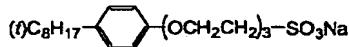
【0069】色素の溶液(色素吸着液)に用いる溶媒は、好ましくはアルコール類(メタノール、エタノール、t-ブタノール、ベンジルアルコール等)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水

素(ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジメチルスルホキシド、アミド類(N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等)、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、炭酸エステル類(炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等)、ケトン類(アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサン等)、炭化水素(ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等)又はこれらの混合溶媒である。

【0070】色素の全吸着量は、半導体微粒子層の単位面積(1m<sup>2</sup>)当たり0.01~100mmolとするのが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01~1mmolの範囲であるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多すぎると半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。色素の吸着量を増大させるためには、吸着前に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さずに、半導体電極基板の温度が60~150°Cの間で素早く色素の吸着操作を行うのが好ましい。また、色素間の凝集などの相互作用を低減する目的で、無色の化合物を色素吸着液に添加し、半導体微粒子と共に吸着させてもよい。このために有効な化合物は界面活性な性質及び構造をもった化合物であり、例えばカルボキシル基を有するステロイド化合物(ケノデオキシコール酸)や、下記の例のようなスルホン酸塩類等が挙げられる。

【0071】

【化8】



【0072】未吸着の色素は、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好ましい。洗浄は湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒等で行うのが好ましい。

【0073】色素を吸着した後にアミン類や4級アンモニウム塩を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはビリジン、4-t-ブチルビリジン、ポリビニルビリジン等が挙げられる。好ましい4級アンモニウム塩としてはテトラブチルアンモニウムヨージド、テトラヘキシリルアンモニウムヨージド等が挙げられる。これらは有機溶媒に溶解して用いてもよく、

液体の場合はそのまま用いてもよい。

【0074】(C)電荷輸送層

電荷輸送層には前述の電解液組成物が用いられる。電荷輸送層の形成方法に関しては2通りの方法がある。1つは感光層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に電解液組成物を挟み込む方法である。もう1つは感光層上に直接、電荷輸送層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0075】前者の方法の場合、電解液組成物の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセス、又は常圧より低い圧力にして間隙の気相を液相に置換する真空プロセスを利用できる。

【0076】後者の方法の場合、電解液組成物を用いる際には、未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏洩防止措置を施すことになる。またゲル状の電解液組成物を用いる場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法があり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもできる。

【0077】(D)対極

対極は前述の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電材としては、金属(白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等)、炭素、及び導電性金属酸化物(インジウムースズ複合酸化物、フッ素ドーブ酸化スズ等)が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム及びマグネシウムが好ましく使用することができる。対極に用いる支持基板は、好ましくはガラス基板又はプラスチック基板であり、これに上記の導電材を塗布又は蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、3nm~10μmが好ましい。対極層の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては50Ω/□以下であり、さらに好ましくは20Ω/□以下である。

【0078】導電性支持体と対極のいずれか一方又は両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明であればよい。発電効率の向上の観点からは、導電性支持体を透明にして光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような対極としては、金属又は導電性酸化物を蒸着したガラス又はプラスチック、或いは金属薄膜を使用できる。

【0079】対極は、電荷輸送層上に直接導電剤を塗布、メッキ又は蒸着(PVD、CVD)するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付けなければよい。また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質及び設置方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体の

場合と同じである。

**[0080] (E) その他の層**

対極と導電性支持体の短絡を防止するため、導電性支持体と感光層の間には、緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として予め塗設しておくことが好ましい。この下塗り層により短絡を防止する方法は、電荷輸送層に電子輸送材や正孔輸送材料を用いる場合には特に有効である。下塗り層は好ましくは  $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $ZnO$  又は  $Nb_2O_5$  からなり、さらに好ましくは  $TiO_2$  からなる。下塗り層は、例えば *Electrochim. Acta* 40, 643-652(1995)に記載されているスプレーバイロリシス法や、スパッタ法等により塗設することができる。下塗り層の好ましい膜厚は 5~1000nm であり、10~500nm がさらに好ましい。

**[0081]** また、電極として作用する導電性支持体と対極の一方又は両方の外側表面、導電層と基板の間又は基板の中間に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けてよい。これらの機能性層の形成には、その材質に応じて塗布法、蒸着法、貼り付け法等を用いることができるのである。

**[0082] (F) 光電変換素子の内部構造の具体例**

上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく 2 つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。図 2~図 9 に本発明に好ましく適用できる光電変換素子の内部構造を例示する。

**[0083]** 図 2 に示す構造は、透明導電層 10a と透明対極導電層 40a の間に、感光層 20 と電荷輸送層 30 を介在させたものであり、両面から光が入射する構造となっている。図 3 に示す構造は、透明基板 50a 上に一部金属リード 11 を設け、その上に透明導電層 10a を設け、下塗り層 60、感光層 20、電荷輸送層 30 及び対極導電層 40 をこの順で設け、さらに支持基板 50 を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図 4 に示す構造は、支持基板 50 上に導電層 10 を有し、下塗り層 60 を介して感光層 20 を設け、さらに電荷輸送層 30 と透明対極導電層 40a を設け、一部に金属リード 11 を設けた透明基板 50a を、金属リード 11 側を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図 5 に示す構造は、透明基板 50a 上に一部金属リード 11 を設け、さらに透明導電層 10a (又は 40a) を設けたもの 1 組の間に下塗り層 60、感光層 20 及び電荷輸送層 30 を介在させたものであり、両面から光が入射する構造である。図 6 に示す構造は、透明基板 50a 上に透明導電層 10a、下塗り層 60、感光層 20、電荷輸送層 30 及び対極導電層 40 を設け、この上に支持基板 50 を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造である。図 7 に示す構造は、支持基板 50 上に導電層 10 を有し、下塗り層 60 を介して感光層 20 を設け、さらに電荷輸送層 30 及び透明対極導電層 40a を設け、この上に透明基板 50a を配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図 8 に示す構

造は、透明基板 50a 上に透明導電層 10a を有し、下塗り層 60 を介して感光層 20 を設け、さらに電荷輸送層 30 及び透明対極導電層 40a を設け、この上に透明基板 50a を配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。図 9 に示す構造は、支持基板 50 上に導電層 10 を設け、下塗り層 60 を介して感光層 20 を設け、さらに固体の電荷輸送層 30 を設け、この上に一部対極導電層 40 又は金属リード 11 を有するものあり、対極側から光が入射する構造となっている。

**[0084] [3] 光電池**

本発明の光電池は、上記本発明の光電変換素子に外部負荷で仕事をさせるようにしたものである。光電池のうち、本発明のように電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなる場合を特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。光電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマー等で密封するのが好ましい。導電性支持体及び対極リードを介して接続される外部回路自体は公知のものである。

**[0085]** 本発明の光電変換素子を太陽電池に適用する場合も、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。また、本発明の光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池等で用いられる基板一体型モジュール構造等が知られており、本発明の色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所及び環境により、適宜モジュール構造を選択できる。具体的には、特開2000-26892に記載の構造や態様とすることが好ましい。

**[0086]**

**[実施例]** 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

**[0087] 実施例 1**

1. 酸化チタン粒子分散液の調製  
360gの水と 12g の酢酸を混合した液に、25°Cにて 62g のオルトチタン酸テトラソプロビル (和光純薬製) を一気に添加し、1 時間攪拌した。この溶液に 80°C にて 6ml の濃硝酸を加え、さらに 4 時間攪拌した。得られた酸化チタンゾルのうち 50ml をステンレス製オートクレーブに移し替え、240°C で 16 時間攪拌した後、15000 回転で 30 分間遠心分離した。次いで、デカンテーションで上澄みを除き、0.3g のポリエチレングリコール (分子量 20000、和

27

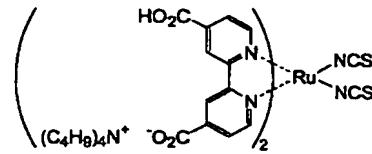
光純薬製)及び11gの水を加えてよく攪拌し、さらに1gのエタノール及び0.4mlの濃硝酸を加え、酸化チタン分散液(A)を得た。(A)の酸化チタン含有量は15質量%であった。また(A)中の酸化チタン粒子の平均粒径をX線回折法により求めたところ、16nmであった。

【0088】2. 色素を吸着した酸化チタン電極の作成  
フッ素をドープした酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス(日本板硝子製、表面抵抗:約 $10\Omega/\text{cm}^2$ )の導電面側に上記酸化チタン分散液(A)をドクターブレードを用いて塗布し、25°Cで30分間乾燥した後、電気炉(ヤマト科学製「マッフル炉FP-32型」)を用いて450°Cにて30分間焼成して酸化チタン電極を得た。塗布、焼成前後の質量変化より単位面積あたりの酸化チタンの塗布量を求めたところ、塗布量は16.2g/m<sup>2</sup>であった。得られた酸化チタン電極を下記色素R-Aを含有する色素吸着液に25°Cで16時間浸漬し、エタノール及びアセトニトリルで順次洗浄して、色素吸着酸化チタン電極を作製した。なお、色素吸着液は色素R-A及びエタノールとt-ブタノールとアセトニトリルの混合溶媒(エタノール:t-ブタノール:アセトニトリル=1:1:2(体積比))からなり、色素吸着液中の色素R-Aの濃度は0.3mmol/lとした。

\* [0089]

【化9】

R-A



## 【0090】3. 光電池の作製

10 色素吸着酸化チタン電極(2cm×2cm)に、表1に示す電解液組成物I-1~I-3を塗布し、ドライルーム中、50°C減圧下で16時間静置し、電解液組成物を電極に十分に染み込ませた。これら電極に同じ大きさの白金蒸着ガラスを重ね合わせ、光電池A-1~A-3を作製した。これらの光電池は、図10に示すような、導電性ガラス1(ガラス2上に導電層3が設置されたもの)、色素吸着二酸化チタン層4、電荷輸送層5、白金層6及びガラス7が順に積層された構造を有する。表1中に記載のヨウ化物塩I-1及び希釈溶融塩T-1の構造を以下に示す。

20 【0091】

【表1】

\*

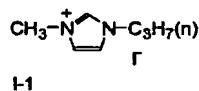
例No.	電解液組成物塩種	ヨウ化物塩種	添加量(g)	I-モル比(%)	希釈溶融塩種	I <sub>0</sub>	カチオン比率(%)
実施例1	I-1	I-1	0.7	62.9	T-1	0.3	0.02 2.0 100
実施例1	I-2	I-1	0.5	42.2	T-1	0.5	0.02 2.0 100
実施例1	I-3	I-1	0.4	32.7	T-1	0.8	0.02 2.0 100
比較例1	I-4	I-2	0.7	60.3	T-1	0.3	0.02 2.0 37.7
比較例1	I-5	I-3	0.7	61.5	T-1	0.3	0.02 2.0 38.5
比較例1	I-6	I-4	0.7	61.5	T-1	0.3	0.02 2.0 38.5
比較例1	I-7	I-1	0.3	23.5	T-1	0.7	0.02 2.0 100
比較例1	I-8	I-1	0.2	14.8	T-1	0.8	0.02 2.0 100

I-モル比(%)：電解液組成物中の全アニオンに占めるヨウ化物イオンの比率(モル%)

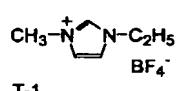
カチオン比率(%)：電解液組成物中の全カチオンに占める純炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムイオノンの比率(モル%)

【0092】

【化10】



I-1



T-1

## 【0093】4. 光電変換効率の測定

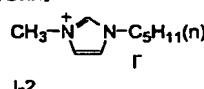
500Wのキセノンランプ(ウシオ製)の光を分光フィルター(Oriel社製「AM1.5D」)を通してことにより模擬太陽光を発生させた。この模擬太陽光の強度は垂直面において100mW/cm<sup>2</sup>であった。光電池の負極を電源の負極に、光電池の正極を電源の正極に接続した。光電池の温度を30°Cに保ち模擬太陽光を垂直に照射しながら、電流電圧

特性を測定し光電変換効率を求めた。結果を表2に示す。

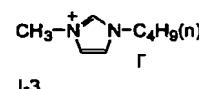
## 【0094】比較例1

電解液組成物を表1のI-1~I-8に変更した以外は実施例1と同様にして光電池A-4~A-8を作製し、光電変換効率を測定した。結果を表2に示す。また表1中に記載のヨウ化物塩I-2~I-4の構造を以下に示す。

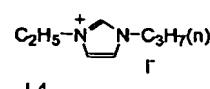
40 【化11】



I-2



I-3



I-4

【0095】

50 【表2】

例No.	光電池	電解液組成物	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	形状因子	光電変換効率 (%)
実施例1	A-1	I-1	9.2	0.66	0.6	3.64
実施例1	A-2	I-2	8.7	0.66	0.62	3.56
実施例1	A-3	I-3	8.4	0.66	0.64	3.55
比較例1	A-4	I-4	7.5	0.66	0.5	2.48
比較例1	A-5	I-5	7.8	0.66	0.51	2.63
比較例1	A-6	I-6	7.9	0.66	0.52	2.71
比較例1	A-7	I-7	8.9	0.65	0.64	2.87
比較例1	A-8	I-8	6.5	0.65	0.64	2.86

【0096】表2の結果から総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムイオンが電解液組成物中のカチオンの70モル%以上を占め、かつヨウ化物イオンがアニオンの30モル%以上を占める本発明の光電池A-1～A-3はイオン伝導度が高いことに起因して短絡電流が大きい。このため光電変換効率が高く、光電池として好ましいことがわかる。

#### 【0097】実施例2

\* 電解液組成物及び希釈溶融塩を表3の2-1～2-7及びT-1～T-7にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして光電池B-1～B-7を作製し、光電変換効率を測定した。結果を表4に示す。また表3中に記載の希釈溶融塩T-2～T-7の構造を以下に示す。

#### 【0098】

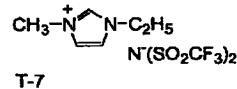
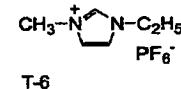
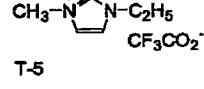
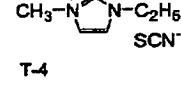
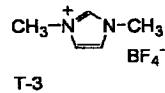
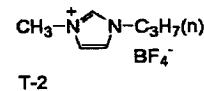
【表3】

例No.	電解液組成物	ヨウ化物塩種	添加量(g)	希釈溶融塩		I <sub>s</sub> 添加量(g)	カチオン比率 (%)
				種	添加量(g)		
実施例2	2-1	I-1	0.7	T-1	0.3	0.02	100
実施例2	2-2	I-1	0.7	T-2	0.3	0.02	100
実施例2	2-3	I-1	0.7	T-3	0.3	0.02	100
実施例2	2-4	I-1	0.7	T-4	0.3	0.02	100
実施例2	2-5	I-1	0.7	T-5	0.3	0.02	100
実施例2	2-6	I-1	0.7	T-6	0.3	0.02	100
実施例2	2-7	I-1	0.7	T-7	0.3	0.02	100
比較例2	2-8	I-1	0.7	T-8	0.3	0.02	67.7

カチオン比率(%)：電解液組成物中の全カチオンに占める総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムイオンの比率(モル%)

#### 【0099】

【化12】

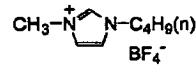


#### ※【0100】比較例2

電解液組成物及び希釈溶融塩を表3の2-8及びT-8にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして光電池B-8を作製し、光電変換効率を測定した。結果を表4に示す。また表3中に記載の希釈溶融塩T-8の構造を以下に示す。

#### 【0101】

【化13】



#### 【0102】

【表4】

例No.	光電池	電解液組成物	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	形状因子	光電変換効率 (%)
実施例2	B-1	2-1	9.2	0.66	0.6	3.64
実施例2	B-2	2-2	8.8	0.66	0.56	3.25
実施例2	B-3	2-3	9.3	0.66	0.62	3.81
実施例2	B-4	2-4	9.1	0.67	0.6	3.66
実施例2	B-5	2-5	9	0.67	0.6	3.62
実施例2	B-6	2-6	8.6	0.65	0.57	3.19
実施例2	B-7	2-7	8.5	0.65	0.58	3.20
比較例2	B-8	2-8	8.3	0.66	0.52	2.85

【0103】表4の結果から総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムイオンが電解液組成物中の

カチオンに占める割合が70モル%以上である光電池B-1～B-7は、比較例2のB-8に比べて変換効率が高い。ま

31

た、1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムテトラフルオロボレートを希釈溶融塩に用いた場合、アルキル基としてはメチル>エチル>プロピルの順に変換効率が高い。これはカチオンの分子量が小さいほどイオン伝導度が高くなっていることを示すものである。希釈溶融塩のアニオンとしては $\text{PF}_6^-$ 及び $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ よりも $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 及び $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ の方が変換効率が高い。

\*

32

## \*【0104】実施例3

電解液組成物を表5に示すものに変更した以外は実施例1と同様にして光電池C-1～C-8を作成し、光電変換効率を測定した。結果を表6に示す。

## 【0105】

## 【表5】

電解液組成物	I-1	T-1	I <sub>2</sub>	無機塩		ビリジン類	
	添加量(g)	添加量(g)	添加量(g)	種	添加量(g)	種	添加量(g)
3-1	0.7	0.3	0.02	なし	なし	なし	なし
3-2	0.7	0.3	0.02	LII	0.04	なし	なし
3-3	0.7	0.3	0.02	なし	なし	P-2	0.3
3-4	0.7	0.3	0.02	なし	なし	P-5	0.3
3-5	0.7	0.3	0.02	なし	なし	P-6	0.3
3-6	0.7	0.3	0.02	NaI	0.04	P-2	0.3
3-7	0.7	0.3	0.02	LiBF <sub>4</sub>	0.04	P-2	0.3
3-8	0.7	0.3	0.02	LII	0.04	P-2	0.3

## 【0106】

## ※※【表6】

光電池	電解液組成物	短絡電流(mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧(V)	形状因子	光電変換効率(%)
C-1	3-1	9.2	0.66	0.6	3.64
C-2	3-2	11	0.54	0.58	3.44
C-3	3-3	8.8	0.72	0.66	4.18
C-4	3-4	9.1	0.68	0.64	3.96
C-5	3-5	9	0.7	0.65	4.10
C-6	3-6	9	0.71	0.64	4.09
C-7	3-7	8.5	0.7	0.66	4.39
C-8	3-8	9.4	0.71	0.66	4.40

【0107】表6の結果からビリジン類を添加した光電池C-3～C-5は無添加の光電池C-1に比べて変換効率が高い。また、ビリジン類とリチウム塩を添加した光電池C-7及びC-8はさらに変換効率が高くなっている。ビリジン類を添加せずにリチウム塩のみを添加した光電池C-2は無添加の光電池C-1に比べて変換効率が低い。

## 【0108】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の電解液組成物は総炭素数7以下の1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムヨージド及びヨウ素を含有するため優れた電荷輸送能を有する。そのため、かかる電解液組成物を用いた色素増感光電変換素子及び光電池は優れた光電変換効率を有する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図2】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図3】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す概略断面図である。

【図4】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図5】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図6】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図7】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図8】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図9】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

30 30

【図10】実施例で作成した光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

## 【符号の説明】

1 … 導電性ガラス

2, 7 … ガラス

3 … 導電層

4 … 色素吸着二酸化チタン層

5, 30 … 電荷輸送層

6 … 白金層

40 10 … 導電層

10a … 透明導電層

11 … 金属リード

20 … 感光層

21 … 半導体微粒子

22 … 色素

23 … 電荷輸送材料

40 … 対極導電層

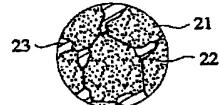
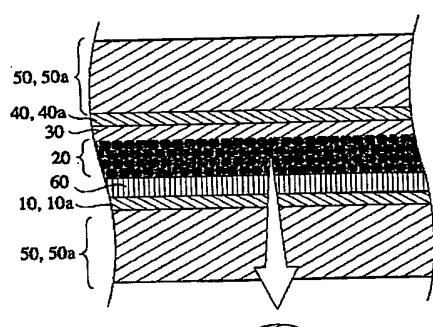
40a … 透明対極導電層

50 … 基板

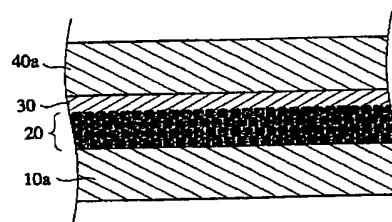
50a … 透明基板

60···下塗り層

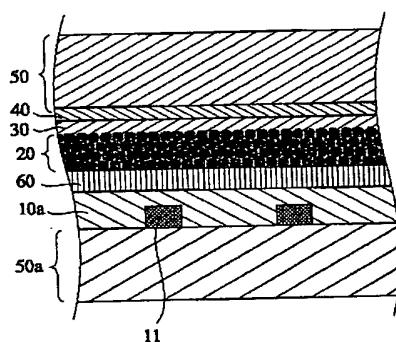
【図1】



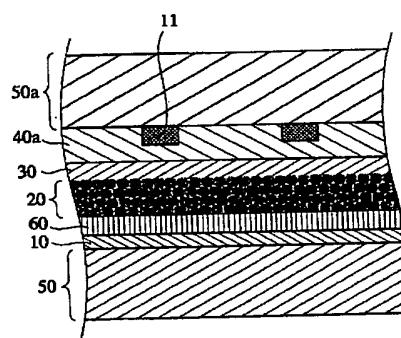
【図2】



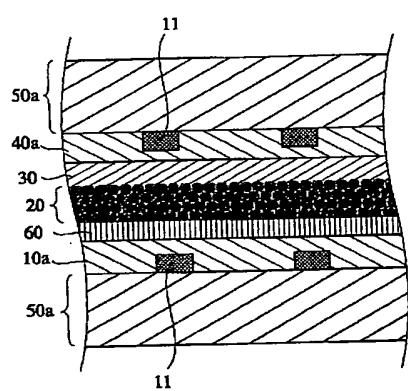
【図3】



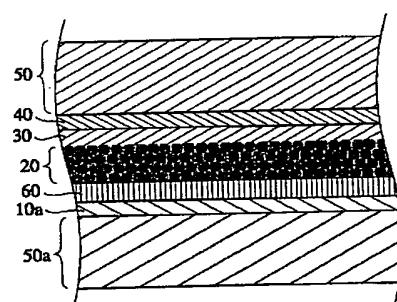
【図4】



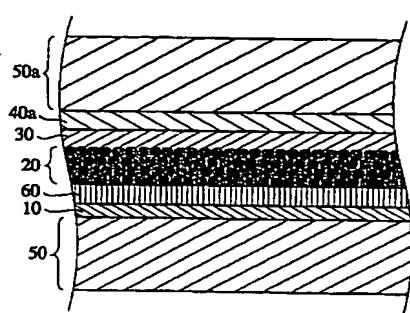
【図5】



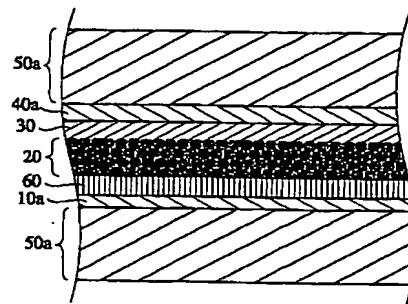
【図6】



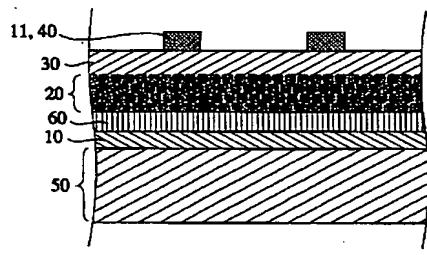
【図7】



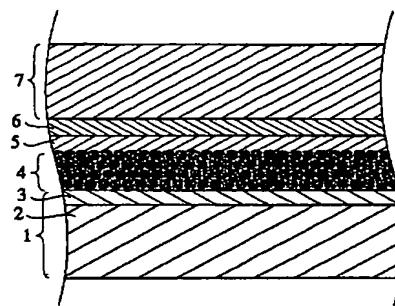
【図8】



【図9】



【図10】



THIS PAGE LEFT BLANK